

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009814083 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1994-093939/199412

XRAM Acc No: C94-043011

XRPX Acc No: N94-073693

Jet recording process giving high colour images on plain paper - by  
ejecting yellow, magenta, cyan and black inks on a recording material to  
record a colour image

Patent Assignee: CANON KK (CANON )

Inventor: INUI T; KASHIWAZAKI A; KATAYAMA M; KURABAYASHI Y; MORIYAMA J;  
SHIROTA K; SUGA Y; TAKAIDE A; TONOGAKI M

Number of Countries: 006 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 588316	A2	19940323	EP 93114836	A	19930915	199412 B
JP 6099656	A	19940412	JP 92334870	A	19920917	199419
JP 6106735	A	19940419	JP 92254743	A	19920924	199420
JP 6136309	A	19940517	JP 92290371	A	19921028	199424
JP 6171208	A	19940621	JP 92328116	A	19921208	199429
EP 588316	A3	19941019	EP 93114836	A	19930915	199534
US 5734403	A	19980331	US 93119390	A	19930913	199820
			US 96649337	A	19960517	
EP 588316	B1	19990203	EP 93114836	A	19930915	199910
DE 69323372	E	19990318	DE 623372	A	19930915	199917
			EP 93114836	A	19930915	
JP 3204761	B2	20010904	JP 92328116	A	19921208	200152
JP 3406917	B2	20030519	JP 92290371	A	19921028	200335

Priority Applications (No Type Date): JP 92328116 A 19921208; JP 92334870 A  
19920917; JP 92254743 A 19920924; JP 92290371 A 19921028

Cited Patents: No-SR.Pub; 3.Jnl.Ref; EP 509688; GB 2193969; JP 2255774; JP  
2255775; JP 5155005; US 5198023

Patent Details:

Patent No	Kind	Lat Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 588316	A2	E	50 C09D-011/00	Designated States (Regional): DE FR GB IT
JP 6099656	A		21 B41M-005/00	
JP 6106735	A		12 B41J-002/21	
JP 6136309	A		12 C09D-011/00	
JP 6171208	A		13 B41M-005/00	
EP 588316	A3		C09D-011/00	
US 5734403	A	25	B41J-002/01	Cont of application US 93119390
EP 588316	B1	E	C09D-011/00	Designated States (Regional): DE FR GB IT
DE 69323372	E		C09D-011/00	Based on patent EP 588316
JP 3204761	B2		14 B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 6171208
JP 3406917	B2		13 C09D-011/00	Previous Publ. patent JP 6136309

Abstract (Basic): EP 588316 A

Ink jet recording process uses at least yellow, magenta and cyan  
colour inks contg. a penetrability imparting surfactant and/or  
penetrable solvent with a black ink contg. a pigment. The inks are  
ejected onto a recording material to record a colour image.

Also claimed is a process as above including black ink contg.  
components which cause viscosity increase or aggregation by the action

of the salt.

Also claimed are: ink recording method involving discharging black ink droplet and colour ink droplet onto a recording medium and overlapping black and colour ink, the black ink contg. a pigment, a water-soluble dispersing resin and water and the colour ink contg. a water-soluble dye, a water-soluble solvent and water and having a pH of 4 or less; and the same process where the colour ink contains a salt.

Also claimed are: the ink set for the recording; an ink jet recording unit with ink container parts separately contg. inks of the ink set and heads from which the inks are ejected in the form of droplets; an ink cartridge contg. the ink container parts; and an ink jet recording appts. comprising a recording head, an ink cartridge and ink feeders for feeding inks from ink cartridge.

USE/ADVANTAGE -Used to give high quality images on plain paper. The images obtd. have high density, no bleeding good optical density and good fastness with good discharge stability, storage stability and no clogging of ink jets. Recording appts. is simple.

Dwg.1/8

Title Terms: JET; RECORD; PROCESS; HIGH; COLOUR; IMAGE; PLAIN; PAPER; EJECT ; YELLOW; MAGENTA; CYAN; BLACK; INK; RECORD; MATERIAL; RECORD; COLOUR; IMAGE

Derwent Class: A97; E21; E23; G02; P75; T04

International Patent Class (Main): B41J-002/01; B41J-002/21; B41M-005/00; C09D-011/00

International Patent Class (Additional): C09D-011/02

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-E03; A08-E03A2; A08-E03A3; A12-W07D; E21-B05; E21-B06; E21-C02; E21-C21; E21-D01; E21-D08; E23-B; G02-A04A; G02-A04B; G05-F03

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02C; T04-G07

Plasdoc Codes (KS): 0004 0013 0231 0307 0412 0496 0545 1279 1588 1590 1594 1604 1608 2002 2014 2021 2022 2371 2413 2575 2585 2812 2814 3021 3273

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 017 028 034 038 04- 147 198 200 27& 336 387 428 59& 623 624 656 659 720  
\*002\* 017 028 04- 147 198 231 240 250 31- 336 387 428 58- 59& 623 624 656 659 688 720 723 724  
\*003\* 017 034 04- 055 056 074 075 076 081 083 28& 387 428 532 537 575 583 589 59& 623 624 656 659 720

Chemical Fragment Codes (M3):

\*04\* C106 C810 M411 M782 M903 M910 Q332 R05085-M 07541

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* F012 F014 F016 F019 F580 F599 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G019 G020 G021 G022 G029 G100 G111 G112 G113 G221 G299 H100 H101 H102 H121 H122 H123 H141 H142 H143 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H481 H541 H542 H543 H602 H608 H609 H641 H642 H643 J011 J012 J013 J014 J131 J132 J133 J341 J342 K0 K431 K499 K5 K520 K534 K599 K620 K640 K850 L431 L432 L910 L999 M1 M111 M112 M114 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M137 M143 M145 M146 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M280 M281 M282 M283 M312 M320 M321 M332 M342 M383 M391 M413 M414 M510 M520 M521 M522 M533 M540 M782 M903 M904 Q332 W003 W030 W031 W032 W033 W034 W113 W115 W121 W122 W131 W336 9412-A6901-M

\*02\* A429 A960 C316 C710 D011 D012 D013 D014 D015 D019 E350 K0 K353 K399 K431 K499 M280 M320 M411 M511 M520 M530 M540 M782 M903 Q332 9412-A6902-M 9412-A6903-M 9412-A6904-M 9412-A6905-M 9412-A6906-M

9412-A6907-M 07541

\*03\* C316 F012 F014 F016 F580 G001 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016  
G017 G018 G019 G020 G021 G022 G023 G029 G111 G112 G113 G221 G299  
H100 H102 H121 H141 H341 H342 H4 H401 H402 H441 H442 H541 H542 H600  
H602 H608 H621 H641 H642 H643 H8 J011 J012 J013 J131 J331 J341 J342  
J521 K0 K353 K4 K431 K499 K5 K520 K534 K599 L431 L910 L999 M1 M121  
M122 M125 M129 M136 M141 M143 M145 M147 M149 M210 M211 M212 M213  
M214 M215 M216 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M280 M281 M282 M283  
M320 M413 M414 M510 M520 M521 M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q332  
W003 W111 W122 W131 W336 9412-A6908-M 07541

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D82 F47; R00370 G1558 D01 D11  
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D83 F47; H0022 H0011; P0055; P0975 P0964  
F34

\*002\* ND01; Q9999 Q8786 Q8775; N9999 N6177-R; Q9999 Q8797 Q8775

\*003\* Q9999 Q9110; K9621-R

<02>

\*001\* R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D82 F47; H0000; P0055; P0975  
P0964 F34; M9999 M2153-R; M9999 M2200; M9999 M2813; M9999 M2324

\*002\* ND01; Q9999 Q8786 Q8775; N9999 N6177-R; Q9999 Q8797 Q8775

\*003\* Q9999 Q9110; K9621-R

\*004\* D01 D12 D10 D53 D51 D59 D82 F28 F26 D52; R00950 D01 D11 D10 D50 D92  
F27 F26; H0226

<03>

\*001\* R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88;  
R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D83 F36  
F35; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63  
D85 F41; H0033 H0011; P1741 ; P0088

\*002\* ND01; Q9999 Q8786 Q8775; N9999 N6177-R; Q9999 Q8797 Q8775

\*003\* B9999 B3521 B3510 B3372; Q9999 Q9110; B9999 B5094 B4977 B4740;  
B9999 B4751 B4740

Ring Index Numbers: 07541

Derwent Registry Numbers: 1669-U

Specific Compound Numbers: R05085-M

Generic Compound Numbers: 9412-A6901-M; 9412-A6902-M; 9412-A6903-M;

9412-A6904-M; 9412-A6905-M; 9412-A6906-M; 9412-A6907-M; 9412-A6908-M

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-106735

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 J	2/21			
	2/01			
B 41 M	5/00	E 9221-2H		
		8306-2C	B 41 J 3/04	101 A
		8306-2C		101 Y
審査請求 未請求 請求項の数10(全12頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-254743

(22)出願日 平成4年(1992)9月24日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 倉林 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 城田 衣

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 森山 次郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

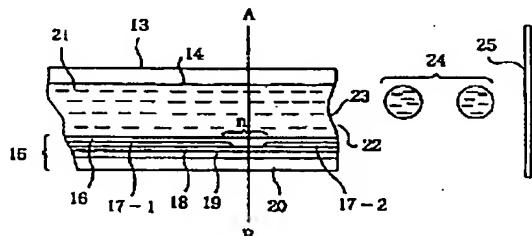
(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 液滴噴射記録方法および記録装置

(57)【要約】

【目的】 普通紙上の記録が十分な画像濃度を持ち、その画像濃度の均一性が高く、特にカラー画像におけるブリーディングを防止し、また高い黒文字品位が得られる簡素化された液滴噴射式記録装置およびその方法の開発。

【構成】 カラーインクが少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶媒と塩を含有し、ブラックインクがこの塩の作用により増粘、または凝集を起す成分を含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの記録インクを用い、その記録インクを記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記のイエロー、マゼンタ、シアンの記録インクが少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶媒と塩を含有し、かつ前記のブラックの記録インクが前記の塩の作用により増粘または凝集を起こす成分を含有することを特徴とする液滴噴射記録方法。

【請求項2】 前記のブラックの記録液が顔料、水溶性溶媒、水および前記の顔料を分散するための分散剤を少なくとも含有する分散系である請求項1に記載された液滴噴射記録方法。

【請求項3】 前記のイエロー、マゼンタ、シアンの記録インクに添加する浸透性を付与する界面活性剤がイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の単独、あるいは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1ないし2の1項に記載された記録方法。

【請求項4】 前記のイエロー、マゼンタ、シアンの記録インクに添加する浸透性を付与する界面活性剤が非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1ないし3の1項に記載された記録方法。

【請求項5】 前記のイエロー、マゼンタ、シアンの記録インクに添加する浸透性を付与する界面活性剤が高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1ないし4の1項に記載された記録方法。

【請求項6】 前記のイエロー、マゼンタ、シアンの記録インクに添加する浸透性を付与する溶媒がエーテル類、多価アルコール低級アルキルエーテル類、1価アルコール類から選ばれた1種を含有することを特徴とする請求項1ないし5の1項に記載された記録方法。

【請求項7】 記録インクを収容したインク収容部とその記録インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、前記の記録インクが請求項1ないし6の1項の記載を満足することを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項8】 ヘッド部が記録インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドを含む請求項7に記載されたインクジェット記録装置。

【請求項9】 インク滴を吐出するための記録ヘッド、記録インクを収容した記録インク収容部を有するインクカートリッジおよびそのインクカートリッジから記録ヘッドに記録インクを供給するための記録インク供給部を備えたインクジェット記録装置において、前記の記録インクが請求項1ないし8の1項の記載を満足することを

## 特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項10】 記録ヘッドが記録インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出するヘッドである請求項9に記載されたインクジェット記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液滴噴射記録方法および記録装置に関し、詳しくは普通紙に対して高品位印字および高画質なカラー画像が得られる液滴噴射記録方法および記録装置に関する。

## 【0002】

【従来技術】 液滴噴射記録方法（インクジェット記録方法）は、記録媒体（インク）の小滴を飛翔させ、紙等の記録材に付着させて記録を行う方法である。特に本出願人が特公昭61-59911、同61-59912、同61-59914において開示した吐出エネルギーの供給手段として電気熱変換体を用い、その熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方法によれば、この方法は記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化が容易に実現可能であって、しかも高解像度、高品質の画像を高速で記録できるのである。

【0003】 しかしながら、従来のインクジェット記録に用いられるインクは一般に水を主成分とし、これに乾燥防止、目詰まり防止などの目的でグリコールなどの水溶性高沸点溶媒を含有したインクが一般的であって、このようなインクを用いて普通紙に記録を行った場合にはインクが記録紙の内部に浸透して十分な画像濃度が得られないこと、記録紙表面の塗料、サイズ剤の不均一な分布によると考えられる画像濃度の不均一が生じること等が起った。また、特にカラー画像を得る場合には複数の色のインクがインクが定着する以前に次々と重ねられることから、異色の画像の境界の部分では、色がにじんだり、不均一に混じり合って（以下プリーディングという）満足すべき画像が得られなかつた。

【0004】 前記の問題を解決する手段として、特開昭55-65269に示すインク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加したインクを用いること、また特開昭55-66976には揮発性溶媒を主体としたインクを用いることが開示されている。しかし、前者の方法ではインクの記録紙への浸透性が向上し、プリーディングはある程度抑制されるが、インクが着色剤と共に記録紙の奥深くまで浸透するために画像濃度が低下すること、画像の鮮明性が低下すること等の不都合があった。また記録紙表面の濡れ性が向上するためにインクが広がり易く、そのために解像性の低下をきたし、またにじみが発生し、特に黒文字を表現する場合には品位の低下が起こり、好ましくなかった。一方後者の場合には前者の不都合に加えて記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生し易く、そのために好ましくなかつた。

【0005】さらに記録インクの噴射に先立って記録紙上に画像を良好にする液体を付着させる方法が開示されている。特開昭63-29971には1分子当り2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を付着させた後にアニオン染料を含有したインクを記録する方法、特開昭64-9279にはコハク酸等を含有した酸性液体を付着させた後にインクを記録する方法、特開昭64-63185には染料を不溶化する液体を記録前に付着させる方法が開示されている。前記のこれらの方法はいずれもインク中の染料自体の析出により記録画像の定着性、耐水性等を向上させるものである。しかし、前記の何れの場合においてもブリーディングはある程度抑制され、黒文字の品位の低下もそれほど起らぬが、析出した染料が記録紙上で不均一に析出するため記録紙の紙繊維の被覆性が悪く、白いポイドが目立つ画像となり、また画像の擦過性が悪く、その結果指で画像をこすると染料が脱落し、そのために記録紙を汚すなど好ましくなかった。

【0006】またこれらの記録方法では記録インクの噴射の前に記録紙上に画像を良好にする液体を付着させることが必要であり、前記液体を付着させる装置あるいは手段が必要となるために、やや記録装置が複雑化する等の不都合があった。

#### 【0007】

【本発明の目的】本発明は上記の実情に鑑みて実行されたものであって、普通紙記録においては十分な画像濃度が得られ、かつ画像濃度の均一性が高く、特にカラー画像におけるブリーディングを防止し、また高い黒文字品位がえられ、さらに記録装置の簡素化がはかれる液滴噴射記録方法および記録装置を提供するものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の液滴噴射記録方法は少なくとも、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの記録インクを用い、記録インクを記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記のイエロー、マゼンタ、シアンの記録インクが少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶媒と塩を含有し、かつ前記のブラックが前記の塩の作用により増粘または凝集を起こす成分を含むことを特徴とする方法である。

【0009】本発明の記録装置は記録インクを収容したインク收容部、その記録インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、前記のイエロー、マゼンタ、シアンの記録インクが少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶媒と塩を含有し、かつ前記のブラックの記録インクが前記塩の作用により増粘または凝集を起こす成分を含有することを特徴とする記録装置である。

【0010】本発明者たちは少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの記録インクを用いて記録インクを普通紙上に吐出させたカラー画像を記録する方法に

おいて、前記イエロー、マゼンタ、シアンの記録インクが少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶媒と塩を含有し、かつ前記ブラックの記録インクが前記カラー記録インク中に含まれる塩の作用により増粘または凝集を起こすようすれば、前記目的にそう記録画像が得られることを確認した。

【0011】即ち1) イエロー、マゼンタ、シアンの記録インク(以下カラーインクと呼ぶ)が浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶媒を含有すれば、前記カラーインクの記録紙に対する浸透性が向上し、ほぼ瞬間にカラーインクは紙に浸透する、したがって、前記カラーインク間のブリーディングは防止できる、2) しかし、ブラックの記録インク(以下ブラックインクと呼ぶ)は前記カラーインクと同様にするとじみが発生し、そのために文字品位の劣化をおこすので、これに浸透性を付与することはできない、3) そこでカラーインクとブラックインクの成分の相互作用、すなわち塩と塩の作用により増粘または凝集を起こす成分を含有するインクが接触した場合にインク粘度の上界または凝集が起これば、記録インク中の染料が記録紙の表面近傍に固定化されることにより、カラーインクとブラックインク間のブリーディングを防止することが可能となる、その結果高い画像濃度、鮮明、かつ均一な高画質画像、さらに擦過性も良好な画像が得られると想定し、それを実験によって証明して、本発明を完成するに至った。

#### 【0012】

【好ましい実施態様】以下に好ましい実施態様として本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】前述したとおり、本発明の液滴噴射記録方法はイエロー、マゼンタ、シアンのカラーインクに

(1) 浸透性を付与するため界面活性剤または浸透性溶媒と(2) 塩とを少なくとも含有させることである。

【0014】その界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、高級アルコール燐酸エステル塩等のアニオン界面活性剤、脂肪族アミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン界面活性剤、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪族エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミンの脂肪酸アミド類等の非イオン性界面活性剤、アミノ酸型、ベタイン型両性界面活性剤等が用いられる。特に制限はないが、好ましくは高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物等の非イオン性界面

活性剤を用いる。さらに前記エチレンオキサイド付加物の付加モル数は4~20%の範囲が特に好ましい。

【0015】界面活性剤の添加量については特に制限はないが、0.01~10%の範囲が好ましく、界面活性剤の種類にもよるが、その添加量が0.01%未満では一般に所望の浸透性が少なく、10%を越える場合には、インクの初期粘度が大きくなるので、好ましくない。

【0016】また浸透性を付与する溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール等が好ましく用いられる。

【0017】その溶媒の添加量については特に制限はないが、0.1~20%の範囲が好ましく、溶媒の種類にもよるが、その添加量が0.1%未満では一般に所望の浸透性が少なく、20%を越える場合には、着色剤の溶解性がやや低下するので好ましくない。

【0018】本発明に使用する塩は水に可溶であって、電解質であればよく、具体的に例示すると、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム等の塩酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム等の酢酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、その他硝酸塩、さらに亜硫酸塩、亜硝酸塩等が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。

【0019】本発明で使用するブラックインクについて次に説明する。

【0020】本発明のブラックインクは上述したカラーアイント中に含まれる塩の作用により増粘または凝集を起こす成分を含むものであり、より具体的には顔料、顔料を分散するための分散剤、水または少なくとも水を含有する混合溶媒の分散系記録液を使用することが好ましいが、分散系の記録液であれば、色材は顔料に限定されない。上述のブラックインクが前記のカラーアイントと接触した場合に起る増粘または凝集のメカニズムは分散破壊が起るためである。上記メカニズムによってカラーアイントとブラックインクの境界間にじみ、すなわちブリーディングが抑制されるだけでなく、分散破壊され、かつ凝集した色材が紙の繊維間の間隙を埋めることにより印字物の濃度をあげる効果も同時に発生する。

【0021】以下に本発明のより好ましい実施態様であるブラックインクが顔料、顔料を分散するための分散剤、水または少なくとも水を含有する混合溶媒について詳細に説明する。本発明に使用するブラックインクに使

用される顔料は下記性能を満足するカーボンブラックであれば、特に制限なく使用することができる。すなわちファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が1.5~4.0m $\mu$ 、BET法による比表面積が5.0~30.0m<sup>2</sup>/g、DBT吸油量が4.0~15.0ml/g、揮発分が0.5~1.0%、pH値が2~9であって、例えば、No. 2300、No. 900、MCF 88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B (以上三菱化成製)、RAVEN 1255 (コロンビア製)、REGAL 400R、REGAL 330R、REGAL 660R、MOGUL L (キャボット製)、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35 Printex U (以上デグッサ製)等の市販品を例示することができるが、これらに特に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0022】本発明に使用される顔料の分散剤は水溶性樹脂であれば使用可能であるが、重量平均分子量が1000~30000が好ましく、特に3000~15000が好ましい。具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマール酸、フマール酸誘導体等から選ばれた少なくとも2種以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト重合体、あるいはランダム共重合体、またはこれらの塩等が挙げられる。これらの樹脂は塩基を溶解させた水溶液に可溶であって、アルカリ可溶性樹脂である。さらに親水性単量体からなるホモポリマー、またはそれらの塩でも良い。さらにポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用可能である。しかし、アルカリ可溶性樹脂を用いた場合の方が分散液の低粘度化が可能であって、分散も容易であるという利点があり、その上pH 6以下で凝集を開始する樹脂が印字濃度の向上に特に好ましい。なお前記水溶性樹脂は記録液全量に対して0.1~5重量%含有されていることが好ましい。

【0023】また前記のカラーアイント、ブラックインクには前述の成分以外に通常は水および必要に応じて水溶性有機溶媒が配合されている。この水溶性有機溶媒としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、

ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール等の1価のアルコール類、そのほか、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルフォキサイド等が用いられる。これら水溶性有機溶媒の含有量に特に限定はないが、10 ~80重量%が好ましい。

【0024】この他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。

【0025】本発明に使用する記録紙については特に限定されるものではなく、従来使用されている普通紙が好適に使用される。

【0026】次に本発明の記録装置について説明する。本発明には記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、その発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する方式が好ましい。その装置の主要部である記録ヘッドの構成を図1、図2、図3に示す。

【0027】ヘッド13はインク流路14を形成したガラス、セラミックまたはプラスチック等と感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されない）とを接着して得られる。この発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。

【0028】記録インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0029】ここで電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15nで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生する。その圧力でメニスカスが吐出し、オリフィス22より記録液滴24となり、記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等27と図1において説明したヘッドと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。

【0030】なお図1はインクの流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0031】図4にはこのヘッドを組み込んだインクジエット記録装置の1例を示す。ここでブレード61はワイピング部材であって、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態

をなしている。このブレードは記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行なう構成を有している。さらに63はブレードに隣接して設けられるインク吸収体であり、このブレードと同様に記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。このブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61および吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行なわれる。

【0032】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録材にインクを吐出して記録を行なう記録ヘッドであり、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッドの移動を行なうためのキャリッジである。このキャリッジはガイド軸67と摺動可能に係合し、このキャリッジの一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（図示せず）している。これによりこのキャリッジはガイド軸に沿った移動が可能となり、記録ヘッドによる記録領域およびその隣接した領域の移動が可能となる。

【0033】一方51は記録材を挿入するための給紙部、52はモータ（図示せず）により駆動される紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて、排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0034】上記構成において記録ヘッドが記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッドの移動経路から退避しているが、ブレードは移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッドの吐出口面がワイピングされる。なおキャップが記録ヘッドの吐出口面に当接してキャッピングを行なう場合にはキャップは記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0035】記録ヘッドがホームポジションから記録開始位置へ移動する場合にはキャップおよびブレードは前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッドの吐出口面はワイピングされる。

【0036】前記の記録ヘッドのホームポジションへの移動には記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行なわれる。

【0037】図5ではヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓に針（図示せず）を挿入することによりインク袋40中のイ

ンクをヘッドに供給可能にする。44は廃インクを受容する吸収体である。

【0038】インク収容部としては、インクとの接触面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0039】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記のようなヘッドとインクカートリッジが別体となったものに限らず、図6に示すようなそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【0040】図6では70は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、このようなインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることができる。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニットは図4で示す記録ヘッドに変えて用いられるものであって、キャリッジ66に脱着自在になっている。なお本発明に使用する記録装置では、インクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げた\*

\*が、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【0041】さて本発明の記録方法を実施する場合には、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを4つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図7はその一例である。81、82、83、84はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。これらヘッドは前記の記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。また、図7では記録ヘッドを4つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図8に示したように1つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックを液流路を分けて行なう装置も好ましい。

#### 【0042】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。なおその記載の中で部、%とある記載は特に断りがない限り重量基準である。

【0043】まず以下に示す方法でブラックの顔料インクB1～B3を作成した。

液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げた\*

#### 1) B1インクの作成

(顔料分散液の作成)

スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体	1.5部
(酸価116、重量平均分子量3700)	
モノエタノールアミン	1部
イオン交換水	81.5部
ジエチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターパスで70℃に加熱し、樹脂を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック(MCF88、三菱化成製)10部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間プレミキ

(インクの作成)

上記分散液	10部
グリセリン	3部
ジエチレングリコール	12部
N-メチルピロリドン	7部
イソプロピルアルコール	3部
イオン交換水	65部

上記成分を混合し、モノエタノールアミンでpHが8～★40★10になるように調整し、B1インクを得た。

#### 2) B2インクの作成

(顔料分散液の作成)

スチレン-マレイン酸-マレイン酸ハーフエステル共重合体	4部
(酸価200、重量平均分子量12000)	
アミノメチルプロパノール	2部
イオン交換水	74部
ジエチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターパスで70℃に加熱し、樹脂を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック

※シングをおこなった後に径1mmのジルコニウムビーズを用いて、3時間分散処理を行い、さらに遠心分離処理(12000RPM, 20分間)をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

上記分散液	10部
グリセリン	3部
ジエチレングリコール	12部
N-メチルピロリドン	7部
イソプロピルアルコール	3部
イオン交換水	65部

ブレミキシングをおこなった後に径1mmのガラスビーズを用いて、分散処理を行い、さらに遠心分離処理(12000RPM, 20分間)を行い、粗大粒子を除去し

て分散液とした。

## (記録液の作成)

上記分散液	20	部
グリセリン	10	部
エチレングリコール	6	部
エタノール	5	部
イオン交換水	61.5	部

上記成分を混合し、pHが8~10になるようにアミノ\*た。

メチルプロパノールを添加して調整し、B2インクを得\*

## 3) B3インクの調製

## (顔料分散液の作成)

β-ナフタレンスルホン酸ホルムアミド縮合物のナトリウム塩	1.5	部
イオン交換水	81.5	部
エチレングリコール	5	部

上記成分を混合し、ウォーターパスで70℃に加熱し、樹脂を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック (S170, デグッサ製) 11部、イソプロピルアルコール1部を加え、60分間プレミキシ

※ングをおこなった後に径0.5mmのジルコニウムビーズを用いて10時間分散処理を行い、さらに遠心分離処理(12000RPM, 20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

## (インクの作成)

上記分散液	10	部
グリセリン	12	部
ジエチレングリコール	10	部
2-ヒドロキシン	10	部
イソプロピルアルコール	3	部
イオン交換水	55	部

上記成分を混合し、モノエタノールアミンでpHが8~10になるように調整し、B3インクとした。

【0044】次に下記の成分を混合、溶解した後に、さらにボアサイズが0.22μmのメンブレンフィルター

(商品名 フロロボアフィルター、住友電工製)で加圧濾過し、イエロー、マゼンタ、シアンの記録インク、Y1~Y4、M1~M4、C1~C4を調製した。

## Y1インク

C. I. ダイレクトイエロー86	2	部
ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物	0.5	部
(付加モル数10)		

ジエチレングリコール	2.5	部
水	6.8	部
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	部

## M1インク

C. I. アシッドレッド35	3	部
ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物	0.5	部
(付加モル数10)		

ジエチレングリコール	2.5	部
水	6.7	部
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	部

## C1インク

C. I. ダイレクトブルー199	2.5	部
ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物	0.5	部
(付加モル数10)		

ジエチレングリコール	2.5	部
水	6.8	部
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	部

## Y 2 インク

C. I. アシッドイエロー-142	2. 5部
ポリオキシエチレン(10) ポリオキシプロピレン(7)	
ブチルエーテル	3 部
エチレングリコール	20 部
グリセリン	10 部
NaCl	5 部
水	59.5部

## M 2 インク

C. I. ダイレクトレッド227	3. 0部
ポリオキシエチレン(10) ポリオキシプロピレン(7)	
ブチルエーテル	3 部
エチレングリコール	20 部
グリセリン	10 部
NaCl	5 部
水	59.0部

## C 2 インク

C. I. ダイレクトブルー199	2. 5部
ポリオキシエチレン(10) ポリオキシプロピレン(7)	
ブチルエーテル	3 部
(付加モル数7)	
エチレングリコール	20 部
グリセリン	10 部
NaCl	5 部
水	59.5部

## Y 3 インク

C. I. ダイレクトイエロー86	2. 5部
アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物	5 部
(付加モル数10)	
グリセリン	7.5部
チオジグリコール	7.5部
尿素	7.5部
酢酸リチウム	5 部
水	65 部

## M 3 インク

C. I. アシッドレッド289	3. 5部
アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物	5 部
(付加モル数10)	
グリセリン	7.5部
チオジグリコール	7.5部
尿素	7.5部
酢酸リチウム	5 部
水	64 部

## C 3 インク

C. I. アシッドブルー9	3. 5部
アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物	5 部
(付加モル数10)	
グリセリン	7.5部
チオジグリコール	7.5部
尿素	7.5部

15	16
酢酸リチウム	5 部
水	6.4 部
Y4インク	
C. I. ダイレクトイエロー86	2 部
ラウリル硫酸エステルナトリウム塩	0.2部
エチレングリコール	1.5 部
チオジグリコール	1.5 部
NaNO <sub>3</sub>	4 部
水	6.3.8部
M4インク	
C. I. アシッドレッド35	3.5部
ラウリル硫酸エステルナトリウム塩	0.2部
エチレングリコール	1.5 部
チオジグリコール	1.5 部
NaNO <sub>3</sub>	4 部
水	6.7.3部
C4インク	
C. I. アシッドブルー9	3 部
ラウリル硫酸エステルナトリウム塩	0.2部
エチレングリコール	1.5 部
チオジグリコール	1.5 部
NaNO <sub>3</sub>	4 部
水	6.7.8部

次に得られた記録インクを組み合せて市販コピー用紙、  
ボンド紙に記録を行ない、実施例1～12を得た。使用  
したインクジェット記録装置としては、図4に示した装  
置と同様の記録装置を用い、図7に示した4つの記録ヘ  
ッドを用いてカラー画像を形成した。なおここで用いた  
記録ヘッドとしてはBJC820（商品名 キヤノン製  
インクジェットプリンター）に使用されているヘッドと  
同一の記録ヘッドを用いた。記録ヘッドの駆動条件、す  
なわちヒータへの通電条件としては各ヘッドとも印加電  
圧28V、パルス幅3.2μsec、駆動周波数5kHzとした。

30

【0045】実施例1～12の記録物の記録濃度、カラ  
ーインク間のブリーディング、カラーインクとブラック  
インク間のブリーディング、黒文字の品位、以上4者の  
評価を行ない、結果を表1に示した。

【0046】

【表1】

	イエロー インク	マゼンタ インク	シアン インク	ブラック インク	画像濃度	カラーインク プリーディング	カラーブラックインク プリーディング	黒文字品位
実施例1	Y1	M1	C1	B1	○	○	○	○
実施例2	Y1	M1	C1	B2	○	○	○	○
実施例3	Y1	M1	C1	B3	○	○	○	○
実施例4	Y2	M2	C2	B1	○	○	○	○
実施例5	Y2	M2	C2	B2	○	○	○	○
実施例6	Y2	M2	C2	B3	○	○	○	○
実施例7	Y3	M3	C3	B1	○	○	○	○
実施例8	Y3	M3	C3	B2	○	○	○	○
実施例9	Y3	M3	C3	B3	○	○	○	○
実施例10	Y4	M4	C4	B1	○	○	○	○
実施例11	Y4	M4	C4	B2	○	○	○	○
実施例12	Y4	M4	C4	B3	○	○	○	○

なおカラーインクによる記録物の評価方法は次の方法で行なった。

【0047】(記録濃度) 市販のコピー用紙、ボンド紙に英数文字およびベタ部を記録した後に1時間放置し、その記録濃度をマクベスRD915(商品名:マクベス社製)で測定し、以下の評価基準によって評価した。

○:各色の濃度が1.25以上であった。

△:各色の濃度が1.15~1.25であった。

×:各色の濃度が1.15以下であった。

【0048】(プリーディング) 市販のコピー用紙、ボンド紙にイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色ベタ部を隣接して記録し、カラーインク間各色の境界部、カラーインクとブラックインク間の境界部で色がにじんでいるかいかないか、不均一に混じり合っているかいかないかを観察し、以下の評価基準によって評価した。

○:色がにじんだり、不均一に混じり合った部分がなかった。

△:色がにじんだり、不均一に混じり合った部分が多少あったが、実用上問題はない。

×:色がにじんだり、不均一に混じり合っており、実用上問題である。

【0049】(黒文字の品位) 市販のコピー用紙、ボンド紙に英数文字を記録し、その記録物を顕微鏡で拡大し、文字の鮮明性、解像性を観察した。評価は以下の基準とした。

○:文字のエッジがシャープで解像性よい。

△:文字のエッジに多少にじみがあったが、実用上問題はない。

×:文字の解像性が悪く、また、にじみがあり、実用上問題がある。

#### 【0050】

【発明の効果】以上に説明したように本発明の記録方法および記録装置を用いることにより、普通紙に対しても高い画像濃度が得られ、その画像濃度は均一性が高く、さらに黒文字の品位も良く、さらにプリーディングのない高画質なカラー画像が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部のA-B線による切断面の図である。

【図3】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの斜視図である。

【図7】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

【図8】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

#### 【符号の説明】

13 ヘッド

14 溝

15 発熱ヘッド

16 保護膜

17-1 アルミニウム電極

17-2 同上

18 発熱抵抗体

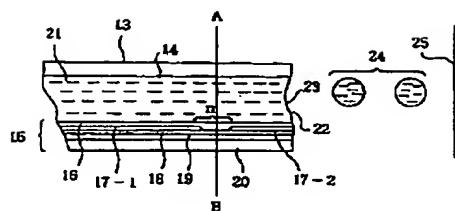
19 蒸熱層

19

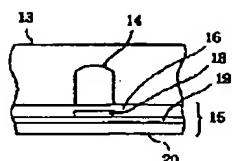
20

2 0	基板	6 2	キャップ
2 1	インク	6 2'	同上
2 2	オリフィス	6 3	インク吸収体
2 3	メニスカス	6 4	吐出回復部
2 4	記録小滴	6 5	記録ヘッド
2 5	記録材	6 5'	同上
2 6	マルチ溝	6 6	キャリッジ
2 7	ガラス板	6 7	ガイド軸
2 8	発熱ヘッド	6 8	モータ
4 0	インク袋	10 6 9	ベルト
4 2	栓	7 0	記録ユニット
4 4	インク吸収体	7 1	ヘッド部
4 5	インクカートリッジ	7 2	大気連通口
5 1	記録材	8 1	イエローインクのための記録ヘッド
5 2	紙送りローラ	8 2	マゼンタインクのための記録ヘッド
5 3	排紙ローラ	8 3	シアンインクのための記録ヘッド
6 1	ワイピング部材	8 4	ブラックインクのための記録ヘッド

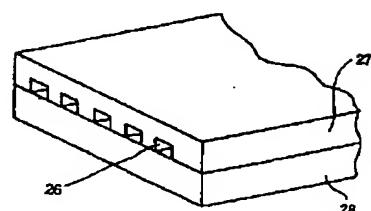
【図1】



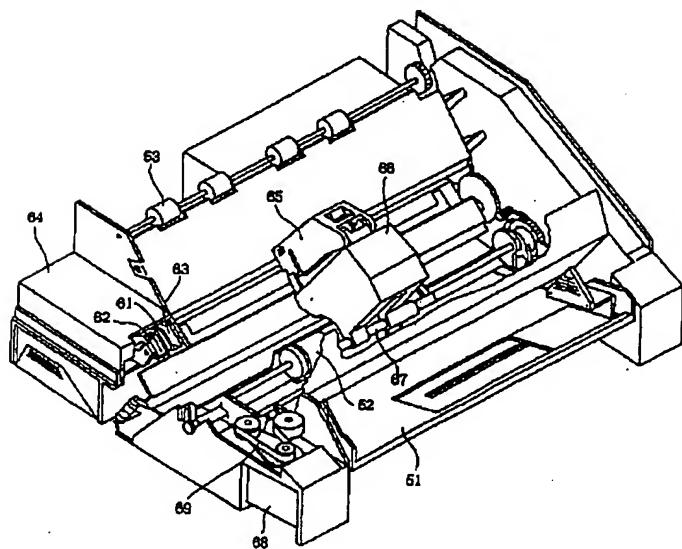
【図2】



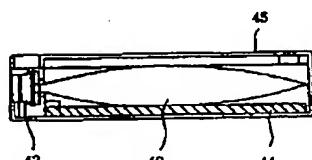
【図3】



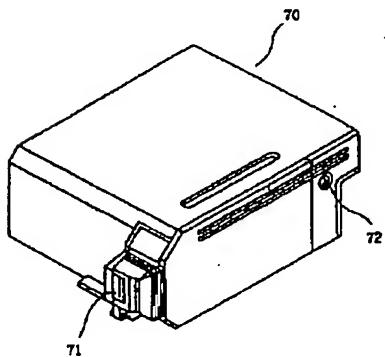
【図4】



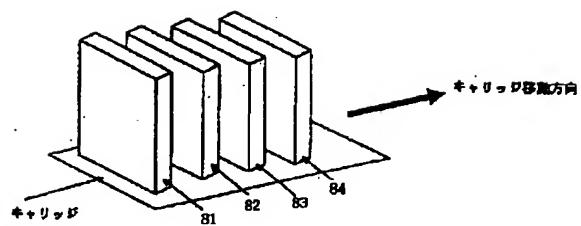
【図5】



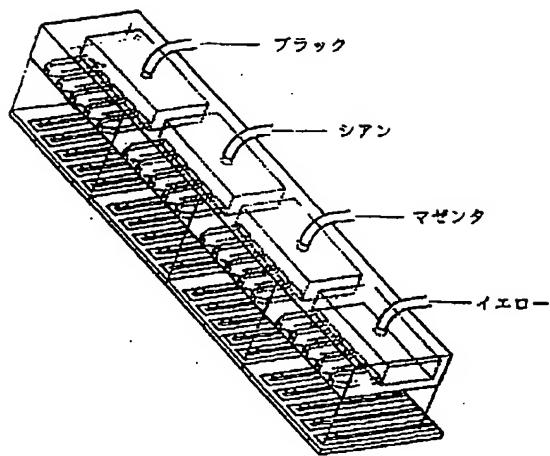
【図6】



【図7】



【図8】




---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

B 41 M 5/00

識別記号 庁内整理番号

A 9221-2H

F I

技術表示箇所